

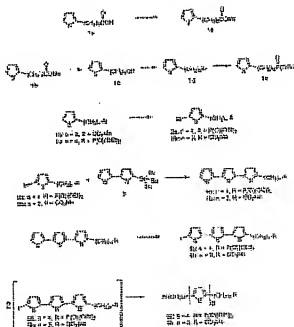
**Publication number:** JP2002100782 (A)  
**Publication date:** 2002-04-05  
**Inventor(s):** ALI AFUZARI-ARUDAKANI; TORISHIA LIN BREEN;  
 SHERRY RENNIE KARGAN +  
**Applicant(s):** IBM +  
**Classification:**  
 - **international:** C07D333/16; C07D333/20; C07D333/24; C07D409/14;  
 C07F9/6553; C07F9/6558; H01L29/786; H01L51/05;  
 H01L51/30; H01L51/40; C07D333/00; C07D409/00;  
 C07F9/00; H01L29/66; H01L51/05; (IPC-17): C07D333/18;  
 C07D333/20; C07D333/24; C07F9/6553; H01L29/786;  
 H01L51/00  
 - **European:** C07D333/24; C07F9/6553M; C07F9/6558C;  
 H01L51/00M2B2; H01L51/00M6H10  
**Application number:** JP20010209836 20010710  
**Priority number(s):** US20000614232 20000712

JP4218746 (B2)  
US2002072618 (A1)  
US6825358 (B2)  
US6414164 (B1)  
KR20020006444 (A)

[more >>](#)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the synthesis of various  $\alpha$ -alkoxy- $\beta$ -ketoamino substitutional sexthiophene, which is suitable for solvent casting and very large in solubility with respect to a general organic solvent and use as the semiconductor channel of its organic thin-film field effect transistor.

**SOLUTION:** The soluble sexthiophene having terminal carbons, substituted by various polarity groups, is synthesized, and the polarity groups are phosphonic acid ester and sulfonic acid, phosphonate, carboxylic acid, carboxylate, amine, amide, carbamate, alcohol, ether, and, isolated from a terminal thiophene ring by a C1 to C10 methylene group. A film of the mentioned sexthiophene derivative is used as a semiconductor constituent element; Those organic semiconductors are dissolved in general organic solvents and are applied over substrate surfaces by a low-cost low-temperature solution process, such as spin coating, dip coating, and drop casting, and microcontact printing.



<http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&adjacent=true&loc...> 16-06-2010

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-100782

(P2002-100782A)

(43) 公開日 平成14年4月5日 (2002.4.5)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テレポート* (参考) |
|----------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 1 L 29/786             |      | C 0 7 D 333/16 | 4 C 0 2 3   |
| 51/00                      |      | 333/20         | 4 H 0 5 0   |
| // C 0 7 D 333/16          |      | 333/24         | 5 F 1 1 0   |
| 333/20                     |      | C 0 7 F 9/6553 |             |
| 333/24                     |      | H 0 1 L 29/78  | 6 1 8 B     |

審査請求 有 請求項の数18 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

|              |                              |          |                                                                                                                                   |
|--------------|------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2001-209836 (P2001-209836) | (71) 出願人 | 390009531<br>インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション<br>INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION<br>アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州<br>アーモンク (番地なし) |
| (22) 出願日     | 平成13年7月10日 (2001.7.10)       | (74) 代理人 | 100086243<br>弁理士 坂口 博 (外2名)                                                                                                       |
| (31) 優先権主張番号 | 0 9 / 6 1 4 2 3 2            |          |                                                                                                                                   |
| (32) 優先日     | 平成12年7月12日 (2000.7.12)       |          |                                                                                                                                   |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                      |          |                                                                                                                                   |

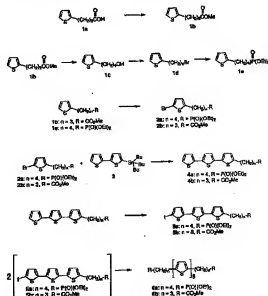
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可溶性セクシチオフェン誘導体およびそれを用いた薄膜電界効果トランジスタ

(57) 【要約】

【課題】 ソルベント・キャストニングに適する一般的な有機溶媒への溶解度が非常に大きい様々な $\alpha$ - $\omega$ 置換セクシチオフェンの合成と、その有機薄膜電界効果トランジスタの半導体チャネルとしての使用法を提供する。

【解決手段】 末端炭素が様々な極性基で置換されている可溶性セクシチオフェン誘導体が合成され、このような極性基は、ホスホン酸エステルやホスホン酸、ホスホネート、カルボン酸、カルボキシレート、アミン、アミド、カルバメート、アルコールなどであり、C1~10のメチレン基によって末端チオフェン環から隔てられている。上記セクシチオフェン誘導体の被膜は半導体構成要素として使用される。これらの有機半導体は一般的な有機溶媒に溶解し、スピン・コーティングやディップ・コーティング、ドロップ・キャストニング、マイクロコンタクト・プリンティング等の、低コストな低温溶液処理で基板表面に塗布される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】末端チオフェン環の $\alpha$ -炭素および $\omega$ -炭素が、アルキル基の末端炭素に極性官能基を有する当該アルキル基で置換されている、セクシチオフェン誘導体を含む構造体。

【請求項2】前記アルキル基が1～10個の炭素を有する請求項1に記載の構造体。

【請求項3】前記アルキル基が2～6個の炭素を有する請求項1に記載の構造体。

【請求項4】前記極性官能基がジアルキルホスホネート基である請求項1に記載の構造体。

【請求項5】前記極性官能基がホスホン酸基である請求項1に記載の構造体。

【請求項6】前記極性官能基がカルボン酸基である請求項1に記載の構造体。

【請求項7】前記極性官能基がカルボン酸エステル基である請求項1に記載の構造体。

【請求項8】前記極性官能基がアミノ基である請求項1に記載の構造体。

【請求項9】前記極性官能基がアミド基である請求項1に記載の構造体。

【請求項10】前記極性官能基が水酸基である請求項1に記載の構造体。

【請求項11】ソース領域およびドレイン領域と、前記ソース領域と前記ドレイン領域の間に延在して半導体有機材料を含むチャネル層と、前記チャネル層と隣り合うように間隔を空けて配置されたゲート領域と、前記ゲート領域と、前記ソース領域、前記ドレイン領域、および前記チャネル層との間の電気絶縁層を含む電界効果トランジスタ。

【請求項12】前記ソース領域、前記チャネル層、および前記ドレイン領域が基板表面上に配置され、前記電気絶縁層が前記チャネル層上に配置されて前記ソース領域から前記ドレイン領域まで延在し、前記ゲート領域が前記電気絶縁層上に配置されている請求項11に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項13】前記ゲート領域が、基板表面上にゲート層として配置され、前記電気絶縁層が前記ゲート層上に配置され、前記ソース領域、前記チャネル層、および前記ドレイン領域が前記電気絶縁層上に配置されている請求項11に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項14】前記有機材料が、末端チオフェン環の $\alpha$ -炭素および $\omega$ -炭素が、アルキル基の末端炭素に極性官能基を有する当該アルキル基で置換されている、セクシチオフェン誘導体である請求項11に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項15】前記セクシチオフェンが、前記セクシチオフェンを有機溶媒に溶かした溶液から塗布される請求項14に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項16】前記有機材料が、高真空蒸着法によって塗布される請求項14に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項17】前記アルキル基が1～10個の炭素を有する請求項14に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項18】前記極性官能基がホスホン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホネート基、カルボン酸基、カルボキシレート基、アミン基、アミド基、カルバート基、および水酸基からなる群から選択される、請求項14に記載の電界効果トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソルベント・キャスティングに造する一般的な有機溶媒への溶解度が非常に大きい様々な $\alpha$ - $\omega$ 置換セクシチオフェンの合成と、その有機薄膜電界効果トランジスタの半導体チャネルとしての使用法に関する。

【0002】

【従来の技術】TFTと呼ばれている薄膜トランジスタは、エレクトロニクスにおけるスイッチ素子として広く使用されており、とりわけアクティブ・マトリックス型液晶表示装置やスマート・カードなど、広範囲にわたる適用分野で使用されている。薄膜トランジスタ(TFT)は、電界効果トランジスタ(FET)の一例である。最もよく知られているFETの例は、MOSFET(金属酸化物半導体FET)であり、すなわち今日では高速利用のために普通に用いられるスイッチ素子である。

【0003】現在、ほとんどのデバイスのTFTは、半導体としてアモルファスシリコンを使用して作製されている。アモルファスシリコンは、結晶質シリコンに代わる費用のかからない代替案を提供するが、これは広範囲にわたる適用分野でトランジスタのコストを低減させるのに必要な条件である。アモルファスシリコンの用途は、その移動度( $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )が結晶質シリコンの移動度の1万5千分の1～2万分の1と小さいので、低速デバイスに限定される。アモルファスシリコンを付着させることが結晶質シリコンの場合より安上がりだとしても、アモルファスシリコンを付着させるには、ディスプレイの適用分野に十分な電気特性を実現させるために、プラズマ強化化学気相成長法などの比較的高コストのかかるプロセスと、高温(約360℃)であることが必要である。

【0004】過去10年にわたり、TFTの半導体チャネルになり得るものとして有機半導体が非常に注目され、例えば米国特許第5,347,144号明細書に記載されている。有機材料(小さい分子、短鎖オリゴマーおよびポリマー)は処理がより簡単であるので、TFTの適用分野に向けた無機材料(例えばアモルファスシリコン)に代わる費用のかからない代替案を提供すること

ができ、特に有機溶媒に可溶なもの、スピン・コーティング (spin-coating) やディップ・コーティング (dip-coating)、マイクロコンタクト・プリンティング (microcontact printing) などのほかに費用のかからないプロセスによって、広い面積に塗布することができる。さらに、有機材料は低温で付着させることができ、フレキシブルな電子デバイス用としてのプラスチックも含めた基板材料の範囲がより広げられる。

【0005】短鎖でオリゴマー性の何種類かの有機材料が合成され (例えば  $\alpha$ -セクシチオフェン)、その移動度はアモルファスシリコンに近いことが実証されている ( $0.1 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ )。しかし、これらの化合物のほとんどは有機溶媒に可溶ではないので、高温真空蒸着でしかそのような比較的高い移動度を実現することができなかった。移動度が  $0.001 \sim 0.01 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$  である何種類かの可溶性の長鎖有機化合物 (例えばポリアルキルセクシチオフェン) が合成された。しかしこれらの材料は通常オン・オフ比が小さく、不活性ガスの雰囲気中で塗布しなければならず、半導体の効果を示すために、塩基で十分に処理して重合中に導入される意図しないドーパントを減少させなければならない。

【0006】【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、可溶性オリゴマー・セクシチオフェン誘導体であって、 $\alpha$ -位および  $\omega$ -位が対称的に様々な官能基で置換された誘導体を合成することである。

【0007】本発明の別の目的は、これらのセクシチオフェン誘導体を、TFT デバイスの半導体構成要素として、アモルファスシリコンに代わる低コストおよび低温プロセスの代替物として使用することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の幅広い態様は、可溶性セクシチオフェン誘導体であり、その末端炭素が、ホスホン酸エステル、ホスホン酸、ホスホネート、カルボン酸、カルボキシレート、アミン、アミド、カルバメート、アルコールなどの様々な極性基で置換され、それぞれが、1個または複数のメチレン基によって末端のチオフェン環から隔てられているものが合成される。本発明の第2の目的による TFT デバイスは、半導体構成要素として上述のセクシチオフェン誘導体の被膜を使用する。これらの有機半導体は、一般的な有機溶媒に溶解し、スピン・コーティングやディップ・コーティング、ドロッピング・キャストリング、マイクロコンタクト・プリンティングなどの費用のかからない低温の溶液ベースの処理を使用して、基板表面に塗布される。

【0009】

【発明の実施の形態】パート A: セクシチオフェン誘導体の合成  
本発明は、室温で一般的な有機溶媒に可溶な、様々なセクシチオフェン (構造 6 において、 $R=H$ ,  $n=0$ ) の

誘導体の合成について述べる。本発明では、TFT デバイスの半導体構成要素としてのこれらの化合物の用途についても述べている。

【0010】図 1 に示す合成スキームでは、全ての誘導体について 2 つの共通のステップを使用する。第 1 のステップは、Frechet 他により記述されている (J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10990) パラジウムの触媒作用による Stille カップリング反応によって、置換プロモチオフェン 2 を置換ターチオフェン 4 に変換することであり、その教示を参照により本明細書に組み込む。第 2 のステップは、改善された Ullmann カップリングによって、構造 5 のプロモターチオフェンまたはヨードターチオフェンから所望のセクシチオフェン誘導体 6 を得ることである。ジホスホン酸エステル 6 a とジカルボン酸エステル 6 b を合成するための出発材料は、市販の 4-(2-チオエニル) 酢酸 1 a であった。4-(2-チオエニル) 酢酸 1 a をジメトキシプロパンでエステル化することにより、メチルエステル 1 b が定量的に得られた。メチルエステル 1 b を水素化アルミニウムリチウムで還元し、次いで臭素化を行うことによって、対応するプロモチオフェン 1 d が得られ、これを、Arbuzov 反応によってホスホン酸エステル 1 e に変換した。ホスホン酸エステル 1 e の NBS (N-ブロモスクシンイミド) 臭素化によりホスホン酸エステル 2 a が得られた。ホスホン酸エステル 2 a をトリブチルスタニルジチオフェン 3 c Stille カップリングすることにより、ターチオフェンブチルホスホネート 4 a が得られた。

【0011】セクシチオフェンを調製するための標準的な方法は、ターチオフェン誘導体のモノメタレーション (モノリチウム化) の後、リチウム化したターチオフェンを様々な酸化剤、とりわけ塩化銅によって酸化カップリングすることであり、これは Garnier 他 (J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 8716) により記述されているが、その教示を参照により本明細書に組み込む。この方法によれば満足いく速度な収率が得られるが、カルボン酸エステルやアミドなどの塩基 (例えばブチリウム) 感受性基を有するターチオフェン誘導体には使用できない。本発明者等は、全ての置換ターチオフェンに共通して行うことができる、ターチオフェン誘導体の新しいカップリング手順を考案した。この手順は、ターチオフェン誘導体のハロゲン化 (臭素化または好ましくはヨウ素化) を行い、次いで Rawal 他 (Organic Lett. 2000, 1 (8), 1205) により記述される手順に従ってパラジウム触媒作用による Ullmann 式カップリングを行うことを含み (その教示を参照により本明細書に組み込む)、よって、対応するセクシチオフェン誘導体が良好な収率で得られる。その結果、ターチオフェンブチルホスホネート 4 a は、酢酸第二水銀の存在下、ヨウ素との反応によって、末端環の  $\alpha$ -炭素が選択的にヨウ素化し、ヨードターチオフェンブチルホスホネート 5 a が得られた。ヨウ

ドターチオフェンブチルホスホネート5aに対し、パラジウム触媒作用によるUllmannカップリングを行うことによって、セクシチオフェン6aが得られた。化合物6aは、塩化メチレンやクロロホルム、トリクロロエチレンなどの塩素化有機溶媒に対する溶解度が非常に高く、スピン・コーティング、ディップ・コーティング、ドロップ・キャストリング(drop-casting)、または溶液から有機材料の薄膜を塗布するのに使用される任意のその他の方法によって、どのような基板にも塗布することができる。構造6のR官能基は、セクシチオフェン誘導体の溶解度を高めることができ、またはその水素結合を強化することができる、あるいはその両方である任意の極性官能基から選択することができる。上記概略的に述べた手順に従って、カルボン酸エステルおよびカルボン酸を含有するセクシチオフェン誘導体も合成することができる。カルボン酸エステル1bをNBSで臭素化して化合物2bを得た後、トリブチルスズビスチオフェン3でカップリングすると、ターチオフェン4bが得られた。ターチオフェン4bをヨウ素化するることによって化合物5bが得られ、パラジウム触媒作用によるUllmann反応を使用してカップリングを行うと、セクシチオフェン6bが高収率で得られた。これら2つの例によるセクシチオフェンの合成(ホスホン酸エステル基とカルボン酸エステル基によるもの)が説明されているが、同じ手順を使用して、他の極性官能基で置換されたセクシチオフェン化合物を調製することもできる。例えば、構造6のRとして、ヒドロキシル、アミン、メルカプタン、アミド、カルバマート、アルデヒド、ケトン、スルホン酸、ボロン酸またはエステルを選択することができる。同時に、これらの官能基とチオフェン環とを隔てるメチレン・スペーサ基は、メチレン基が0~18個と様々でよく、1~10個のメチレン単位が好ましい。

【0012】実施例I：化合物6aを合成するための詳細な合成手順

#### 4-(2-チエニル)酸メチル1b

2,2-ジメチキシアロパノ100mlに4-(2-チエニル)酸(10.0g、0.058mol)を溶かした溶液に、濃塩酸(0.5ml)を添加し、得られた溶液を室温で4時間攪拌した。過剰なジメチキシアロパンを蒸発させ、油状の残渣を真空中で蒸留すると(105°C、0.15mmHg)、メチルエステル1bが無色の油として得られた(10.2g、95%)。IR: 1732 cm<sup>-1</sup> (エステルカルボニル) <sup>1</sup>H NMR (250MHz、25°C、CDCl<sub>3</sub>): δ 7.11 (m, 1H, Ar-H)、6.91 (m, 1H, Ar-H)、6.78 (m, 1H, Ar-H)、3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)、2.87 (t, 2H, CH<sub>2</sub>C O<sub>2</sub>Me)、2.36 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>)、2.00 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。【0013】2-(4-ヒドロキシブチル)チオフェン

#### 1c

無水THF 100mlにメチルエステル1b(7.30g、0.04mol)を溶かした溶液に、水素化アルミニウムリチウムの2.5M THF溶液(10ml)をゆっくり添加した。添加終了後、この溶液を4時間還流し、次いで室温に冷却した。次いで塩酸(10%、25ml)をゆっくり添加し、得られた混合物をさらに30分間加熱した。室温に冷却した後、ジエチルエーテル(100ml)を添加し、有機層を分離してブライン(brain:塩類溶液または塩水)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を蒸発させると、アルコール1cが無色の油として得られた(5.4g、90%)。<sup>1</sup>H NMR (250MHz、25°C、CDCl<sub>3</sub>): δ 7.12 (m, 1H, Ar-H)、6.92 (m, 1H, Ar-H)、6.79 (m, 1H, Ar-H)、3.62 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OH)、2.86 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>)、2.30 (s, 1H, OH)、2.00 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。【0014】2-(4-プロモブチル)チオフェン1d

無水アセトニリル100mlに臭化リチウム(1.75g、0.02mol)を溶かした溶液に、クロロトリメチルシラン(2.60g、0.025mol)を添加し、その混合物を窒素中で30分間攪拌した。この溶液に、アルコール1c(1.56g、0.01mol)をアセトニリル10mlに溶かした溶液をシンジに添加し、得られた溶液を一晩還流した。この溶液を室温に冷却し、溶媒を減圧下で蒸発させ、残渣をジエチルエーテルに溶解した。固体を濾過によって除去して母液を蒸発させると油状の褐色残渣が得られ、これを、溶剤としてヘキサンを使用するシリカゲルのカラムを通したフラッシュクロマトグラフィにより精製した結果、プロモブチルチオフェン1dが無色の油として得られた(1.9g、88%)。<sup>1</sup>H NMR (250MHz、25°C、CDCl<sub>3</sub>): δ 7.10 (m, 1H, Ar-H)、6.91 (m, 1H, Ar-H)、6.78 (m, 1H, Ar-H)、3.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>Br)、2.85 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>)、1.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。【0015】4-(2-チエニル)ブチルホスホン酸ジエチル1e

亜リン酸トリエチル20mlにプロモブチルチオフェン1d(4.58g、0.02mol)を溶かした溶液を20時間160°Cに加熱し、この溶液に窒素を直接バブリングした。溶液を室温に冷却し、水50mlを添加して、得られた混合物を4時間攪拌した。生成物を塩化メチレンで抽出し、有機層を分離し、ブラインで洗浄し、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を蒸発させることにより油状の残渣が得られ、これを真空中で蒸留すると(0.12mmHg、135°C)、4-(2-チエニル)ブチルホスホン酸ジエチル1eが無色の油

として得られた (6.0 g, 82%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.06 (m, 1H, Ar-H), 6.85 (m, 1H, Ar-H), 6.72 (m, 1H, Ar-H), 4.03 (m, 4H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.79 (t, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.72 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.26 (t, 6H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ).

**【0016】4-(2-プロモチエニル)ブチルホスホン酸ジエチル2a**

ジメチルホルムアミド (20 ml) に 4-(2-チエニル)ブチルホスホン酸ジエチル1e (2.78 g, 0.01 mol) を溶かした溶液に、N-プロモスクシニミド (1.78 g, 0.01 mol) を少量ずつ添加し、溶液を室温で一晩攪拌した。この反応混合物にジエチルエーテル (50 ml) を添加し、次いで水で2回洗浄し (それぞれ50 ml)、ブラインで1回洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を蒸発させることにより、4-(2-プロモチエニル)ブチルホスホン酸ジエチル2a が薄黄色の油として得られた (3.2 g, 87%).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.80 (d, 1H, Ar-H), 6.49 (d, 1H, Ar-H), 4.03 (m, 4H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (t, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.67 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.27 (t, 6H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ).

**【0017】4-[5-(2,2':5',2'')ターチエニル]ブチルホスホン酸ジエチル4a**

無水DMF (ジメチルホルムアミド) (30 ml) に 4-(2-プロモチエニル)ブチルホスホン酸ジエチル2a (3.55 g, 0.01 mol) を溶かした溶液に、窒素雰囲気中で5-トリブチルすず (2,2')ビチオフェン (4.54 g, 0.01 mol) を添加した。この溶液に、塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 500 mg を添加し、その混合物を3時間60°Cに加熱し、次いで室温で20時間攪拌した。ジエチルエーテル (100 ml) を添加し、混合物を水で数回洗浄し、次いでブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を蒸発させることにより、黄褐色の固体状残物が得られ、これをシリカゲルのカラムでクロマトグラフィーにかけた。酢酸エチルで溶離すると、溶媒を蒸発させた後、橙色の固体が得られた (3.0 g, 83%)。ヘキサンから結晶化することにより、分析上純粋な 4-[5-(2,2':5',2'')ターチエニル]ブチルホスホン酸ジエチル4a が得られた (3.0 g, 83%)。融点: 92°C,  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.16-6.94 (m, 6H, Ar-H), 6.66 (m, 1H, Ar-H), 4.08 (m, 4H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.79 (t, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.75 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.29 (t, 6H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{CH}_3$ ).

**【0018】4-[5'-ヨード-5-(2,2':5',2'')ターチエニル]ブチルホスホン酸ジエチル5a**

無水DMF (20 ml) に上記化合物4a (2.28 g, 5ミリモル) を溶かした溶液に、酢酸第二水銀 (0.954 g, 3ミリモル) を添加し、その混合物を、窒素中、室温で1時間攪拌した。次いでこの溶液に、ヨウ素 (1.27 g, 5ミリモル) を30分間にかたり少量ずつ添加し、その混合物を室温で20時間攪拌した。ジエチルエーテル (50 ml) を添加し、その溶液を水で数回洗浄し、次いでブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を蒸発させることにより、橙色の固体状残物が得られ、これをトルエンとヘキサンの混合物 (体積比50:50) から結晶化して、4-[5'-ヨード-5-(2,2':5',2'')ターチエニル]ブチルホスホン酸ジエチル5a が橙色の微結晶性化合物として得られた (2.5 g, 91%)。融点: 115°C,  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.12 (m, 1H, Ar-H), 6.94 (m, 3H, Ar-H), 6.78 (m, 1H, Ar-H), 6.66 (m, 1H, Ar-H), 4.05 (m, 4H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.79 (t, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.29 (t, 6H,  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ).

**【0019】4-[5,2''''-(2,2':5',2'':5',2''':5'',2''')ターチエニル]ブチルホスホン酸ビスジエチル6a**

5-ヨード-2,2':5',2''-ターチエニルブチルホスホネート5a (950 mg, 1.67ミリモル) と、ヒドロキノン (160 mg, 1.4ミリモル) と、炭酸セシウム (700 mg, 2.1ミリモル) との混合物に、酢酸パラジウム (20 mg, 0.09ミリモル) とトリ-*p*-トリルホスフィン (30 mg, 0.1ミリモル) を無水DMF (10 ml) に溶かした溶液を添加し、その混合物の凍結融解を3サイクル行うことによって脱気し、窒素を充填した。次いでこの混合物を70°Cで4時間加熱し、室温で冷却し、次いでさらに20時間攪拌した。濃い橙色の固体を濾過によって分離し、ジエチルエーテルで数回洗浄し、真空中で乾燥した。1,2-ジクロロベンゼンから結晶化することにより、4-[5,2''''-(2,2':5',2'':5',2''':5'',2''')ターチエニル]ブチルホスホン酸ビスジエチル6a が明るい赤褐色の微結晶性生成物として得られた (900 mg, 62%)。融点 (DSC (示差走査熱量計) で測定): 245°C

**【0020】実施例 I I : 化合物6b を合成するための**

詳細な合成手順

4-(5-ブプロモ-2-チエニル) 酸メチル 2b

4-(2-ブプロモチエニル) ブチルホスホン酸ジエチル 2aを調製するために概略的に述べた手順に従って、4-(2-チエニル) 酸メチル 1bのNBS臭素化を行うことにより、4-(5-ブプロモ-2-チエニル) 酸メチル 2bが無色の油として、90%を超える収率で得られた。沸点: 0.15 mmHgで138℃、<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, 25℃, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.82 (d, 1H, Ar-H), 6.52 (d, 1H, Ar-H), 3.64 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.79 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 2.33 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.93 (tt, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)。

【0021】 4-(5-2, 2': 5', 2''-ターチエニル) 酸メチル 4b

4-[5-(2, 2': 5', 2'')ターチエニル] ブチルホスホン酸ジエチル 4aを調製するために概略的に述べた手順に従い、5-トリブチルすず-2, 2'-ビチオフェン3を用いて4-(5-ブプロモ-2-チエニル) 酸メチル 2bのStilléカブリング反応を行った結果、ターチオフェン誘導体 4bが、黄色の蛍光色をした固体として80%の収率で得られた。融点: 81℃、<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, 25℃, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.20-7.13 (m, 2H, Ar-H), 7.04-6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.68 (m, 1H, Ar-H), 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.84 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 2.38 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.99 (tt, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)。

【0022】 4-[5-ブプロモ-5''-(2, 2': 5', 2''-ターチエニル)] 酸メチル 5b

上記化合物 4aに関して概略的に述べた手順に従って、ターチオフェン誘導体 4bのNBS臭素化を行った結果、4-[5-ブプロモ-5''-(2, 2': 5', 2''-ターチエニル)] 酸メチル 5bが黄緑色の固体として80%を超える収率で得られた。融点: 134℃、<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, 25℃, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.14 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 3H, Ar-H), 6.81 (m, 1H, Ar-H), 6.99 (m, 1H, Ar-H), 3.68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.85 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Me), 2.39 (t, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>), 2.01 (tt, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)。

【0023】 セクシチオフェン 6b

4-[5-ブプロモ-5''-(2, 2': 5', 2''-ターチエニル)] 酸メチル 5b (600 mg, 1.25ミリモル) と、ヒドロキノン (200 mg, 1.8ミリモル) と、炭酸セシウム (400 mg, 1.25ミリモル) との混合物に、トリ-*p*-トリルホスフィン (10

0 mg, 0.3ミリモル) と酢酸パラジウム (100 mg, 0.45ミリモル) とを無水ジメチルホルムアミド 10 ml に溶かした溶液を添加した。この混合物を、凍結融解を3サイクル行うことによって脱気し、窒素を充填し、80℃で20時間加熱した。得られた黒色混合物を室温に冷却し、沈殿物を濾過してエタノールおよびジエチルエーテルで十分に洗浄し、真空中で乾燥した。1, 2-ジクロロベンゼンから結晶化することによって、セクシチオフェン 6b が赤褐色の結晶性化合物として得られた。

【0024】 実施例 III: デバイスの製作  
セクシチオフェン 6a を薄膜トランジスタ (TFT) の半導体チャネルとして使用する方法を、以下に例示する。

【0025】 高温度にドーパされたシリコン・ウェーハ上に、セクシチオフェン 6a のクロロホルム溶液 (2 mg/ml) をスピン・コーティング (またはドロップ・キャスト) することによって、薄膜トランジスタを製作するが、この高温度にドーパされたシリコン・ウェーハは、図2に示すように、ゲート電極と基板の両方の役割をし、ゲート絶縁体として熱成長させた 500 nm の二酸化ケイ素と、金のソースおよびドレイン電極とを有するものである。図2は典型的な TFT 構造の配置構成を例示するが、その代替構造も本発明の範囲内に含まれると考えられる。図3を参照すると、代替の TFT 構造のそれぞれの要素が例示されている。代替の基板はポリイミドやポリカーボネートなどのアラスチックを含み、フレキシブルなデバイスの組立てに使用することができる。

【0026】 図4および図5には、可溶性セクシチオフェン 6a により準備された TFT の、所望の電界変調されたコンダクタンスおよび電流飽和を実証する予備データが示されている。ドレイン電流  $I_D$  とソース・ドレイン電圧  $V_{DS}$  の関係をゲート電圧  $V_G$  の関数としてプロットしたグラフに示されるように (図4)、セクシチオフェン化合物は、*p*-チャネル・トランジスタを形成する。デバイスの動作は、標準的な電界効果トランジスタの方程式によってモデル化される。飽和レジームでの電流変調 ( $I_{on}/I_{off}$ ) および電界効果移動度を計算するには、 $V_{DS} = -100V$  でのゲート電圧  $V_G$  に対する  $I_D$  および  $I_D^{1/2}$  をプロットしたグラフを使用する (図5)。このデバイスでは、チャネル幅が 1.5 mm、チャネル長が 28 マイクロメートルであり、その電流変調は  $10^4$  よりも大きく、電界効果移動度は  $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  である。

【0027】 まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0028】 (1) 末端チオフェン環の  $\alpha$ -炭素および  $\omega$ -炭素が、アルキル基の末端炭素に極性官能基を有する当該アルキル基で置換されている、セクシチオフェン

を含む構造。

(2) 両端のアルキル基が1〜10個の炭素を有し、好ましくは2〜6個の炭素を有する上記(1)に記載の構造。

(3) 前記末端環のアルキル基は、その末端炭素原子が極性官能基で置換されている上記(2)に記載の構造。

(4) 前記極性官能基がジアルキルホスホネート基である上記(3)に記載の構造。

(5) 前記極性官能基がホスホン酸基である上記(3)に記載の構造。

(6) 前記極性官能基がカルボン酸基である上記(3)に記載の構造。

(7) 前記極性官能基がカルボン酸エステル基である上記(3)に記載の構造。

(8) 前記極性官能基がアミノ基である上記(3)に記載の構造。

(9) 前記極性官能基がアミド基である上記(3)に記載の構造。

(10) 前記極性官能基が水酸基である上記(3)に記載の構造。

(11) ソース領域およびドレイン領域と、前記ソース領域と前記ドレイン領域の間に延在して半導体有機材料を含むチャネル層と、前記チャネル層と隣り合うように間隔を空けて配置されたゲート領域と、前記ゲート領域と、前記ソース領域、前記ドレイン領域、および前記チャネル層との間の電気絶縁層とを含む電界効果トランジスタ。

(12) 前記ソース領域、前記チャネル層、および前記ドレイン領域が基板表面上に配置され、前記電気絶縁層が前記チャネル層上に配置されて前記ソース領域から前記ドレイン領域まで延在し、前記ゲート領域が前記電気

絶縁層上に配置されている上記(11)に記載の電界効果トランジスタ。

(13) 前記ゲート領域が、基板表面上にゲート層として配置され、前記電気絶縁層が前記ゲート層上に配置され、前記ソース領域、前記チャネル層、および前記ドレイン領域が前記電気絶縁層上に配置されている上記(11)に記載の電界効果トランジスタ。

(14) 前記有機材料が上記(1)のセクシチオフェン誘導体である上記(11)に記載の電界効果トランジスタ。

(15) 前記セクシチオフェンが、前記セクシチオフェンを有機溶媒に溶かした溶液から塗布される上記(14)に記載の電界効果トランジスタ。

(16) 有機材料が、高真空蒸着技法によって塗布される上記(14)に記載の電界効果トランジスタ。

(17) 前記基板がフレキシブルな材料である上記(11)に記載の電界効果トランジスタ。

(18) 前記基板がプラスチック材料からなる上記(11)に記載の電界効果トランジスタ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の全ての置換セクシチオフェンが合成される合成スキームを示す図である。

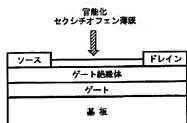
【図2】半導体チャネルとして本発明のセクシチオフェン誘導体を組み入れたTFT構造の断面図である。

【図3】代替のTFT構造の要素を示す図である。

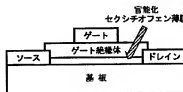
【図4】活性半導体材料としてセクシチオフェンジブチルホスホネートを有するTFTに関し、 $V_{DS}$ に対する $I_D$ をプロットした図である。

【図5】活性半導体材料としてセクシチオフェンジブチルホスホネートを有するTFTに関し、 $V_G$ に対する $I_D$ をプロットした図である。

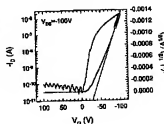
【図2】



【図3】

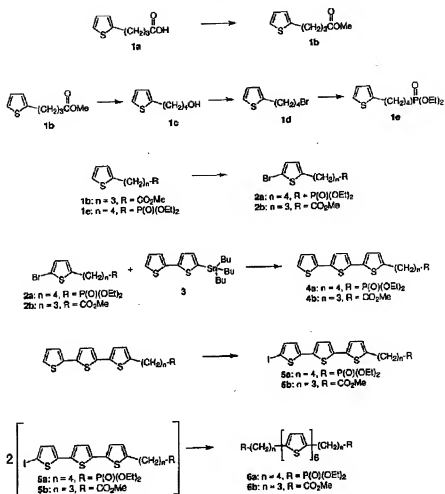


【図5】

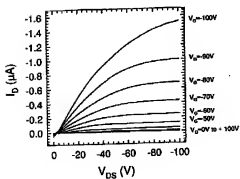




【图1】



【图4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 F 9/6553

識別記号

F I

H 0 1 L 29/28

キーワード (参考)

(72) 発明者 アリ・アフザリー・アルダカニ  
アメリカ合衆国10598 ニューヨーク州ヨ  
ークタウン・ハイツ ウッドランズ・ドラ  
イブ 91

(72) 発明者 トリシア・リン・グリーン  
アメリカ合衆国10591 ニューヨーク州タ  
リータウン クレセント・ドライブ 1922

(72) 発明者 シェリー・レニー・カーガン  
アメリカ合衆国10562 ニューヨーク州オ  
シニング リンカーン・プレイス 32

Fターム (参考) 4C023 BA04 CA04 EA11

4H050 AB91

5F110 AA17 AA30 CC02 CC04 CC05

DD01 DD05 FF02 GG01 GG05

GG41 GG42 HK02